

WEST☐ Generate Collection

L1: Entry 25 of 49

File: JPAB

Aug 30, 1990

PUB-NO: JP402217444A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02217444 A

TITLE: HIGH STRENGTH MARTENSITIC STAINLESS STEEL HAVING EXCELLENT CORROSION
RESISTANCE AND STRESS CORROSION CRACKING RESISTANCE AND ITS MANUFACTURE

PUBN-DATE: August 30, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MIYASAKA, AKIHIRO

OGAWA, HIROYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON STEEL CORP

N/A

APPL-NO: JP01038956

APPL-DATE: February 18, 1989

INT-CL (IPC): C22C 38/00; C21D 6/00; C22C 38/20; C22C 38/44

ABSTRACT:

PURPOSE: To manufacture the high strength martensitic stainless steel at low cost by executing specified heat treatment to a martensitic stainless steel having specified compsn. constituted of C, Si, Mn, Cr, Cu, Al, N and Fe. ✓

CONSTITUTION: A martensitic stainless steel contg., by weight, <0.02% C, ≤1% Si, ≤2% Mn, 8 to 14% Cr, 1.2 to 5% Cu, 0.005 to 0.2% Al, 0.01 to 0.15% N and the balance Fe with inevitable impurities, furthermore, reductively contg., at need, ≤0.025% P and 0.015% S among the inevitable impurities, r contg. one or more kinds among ≤4% Ni, ≤2% Mo and ≤4% W, one or more kinds among ≤0.5% V, ≤0.2% Ti, ≤0.5% Nb, ≤0.2% Zr, ≤0.2% Ta and ≤0.2% Hf or one or more kinds among ≤0.008% Ca and ≤0.02% rare earth elements is austenized at 920 to 1100°C. After that, the steel is cooled at the cooling speed equal to or above that of air cooling. Next, the steel is subjected to tempering treatment at 580°C to Acl temp. and is thereafter cooled at the cooling speed equal to or above that of air cooling.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平2-217444

⑬ Int.Cl.⁵

C 22 C 38/00
C 21 D 6/00
C 22 C 38/20
38/44

識別記号

3 0 2 Z
1 0 2 J

庁内整理番号

7047-4K
7518-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)8月30日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全7頁)

⑮ 発明の名称 耐食性、耐応力腐食割れ性の優れた高強度マルテンサイト系ステン
レス鋼およびその製造方法

⑯ 特 願 平1-38956

⑰ 出 願 平1(1989)2月18日

⑱ 発 明 者 宮 坂 明 博 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社
第2技術研究所内

⑲ 発 明 者 小 川 洋 之 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社
第2技術研究所内

⑳ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉑ 代 理 人 弁理士 大関 和夫

明 細 書

1. 発明の名称

耐食性、耐応力腐食割れ性の優れた高強度マル
テンサイト系ステンレス鋼およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 重量%で、

Cを0.02%未満に低減し、

Si: 1%以下、

Mn: 2%以下、

Cr: 8~14%、

Cu: 1.2~5%、

Al: 0.005~0.2%、

N: 0.01~0.15%

を含有し、残部Feおよび不可避不純物からなるこ
とを特徴とする耐食性、耐応力腐食割れ性の優れ
た高強度マルテンサイト系ステンレス鋼。

(2) 付加成分として、不可避不純物のうち、重量
%で、

Pを0.025%以下、

Sを0.015%以下

に低減したことを特徴とする請求項1記載の耐食
性、耐応力腐食割れ性の優れた高強度マルテンサ
イト系ステンレス鋼。

(3) 付加成分として、重量%で、

Ni: 4%以下、

Mo: 2%以下、

W: 4%以下

のうち1種または2種以上を含有することを特徴
とする請求項1または2記載の耐食性、耐応力腐
食割れ性の優れた高強度マルテンサイト系ステン
レス鋼。

(4) 付加成分として、重量%で、

V: 0.5%以下、

Ti: 0.2%以下、

Nb: 0.5%以下、

Zr: 0.2%以下、

Ta: 0.2%以下、

Hf: 0.2%以下

のうち1種または2種以上を含有することを特徴
とする請求項1、2または3の何れかに記載の耐

食性、耐応力腐食割れ性の優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼。

(5) 付加成分として、重量%で、

Ca: 0.008%以下、

希土類元素: 0.02%以下

のうち1種または2種を含有することを特徴とする請求項1、2、3または4の何れかに記載の耐食性、耐応力腐食割れ性の優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼。

(6) 請求項1、2、3、4または5の何れかに記載のマルテンサイト系ステンレス鋼を、920～1100℃でオーステナイト化した後、空冷以上の冷却速度で冷却し、次いで580℃以上A₁温度以下の温度で焼戻し処理を施した後、空冷以上の冷却速度で冷却することを特徴とする耐食性、耐応力腐食割れ性の優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は耐食性、耐応力腐食割れ性の優れたマ

ルテンサイト系ステンレス鋼およびその製造方法に係り、さらに詳しくは例えば石油・天然ガスの掘削、輸送および貯蔵において湿潤炭酸ガスや湿潤硫化水素を含む環境中で高い腐食抵抗および割れ抵抗を有する高強度鋼およびその製造方法に関する。

(従来の技術)

近年生産される石油・天然ガス中には、湿潤な炭酸ガスを多く含有する場合が増加している。こうした環境中で炭素鋼や低合金鋼は著しく腐食することがよく知られている。このため、掘削に使用される油井管や輸送に使用されるラインパイプなどの防食対策として、腐食抑制剤の添加が従来より行われてきた。しかし、腐食抑制剤は高温ではその効果が失われる場合が多いことに加えて、海洋油井や海底パイプラインでは腐食抑制剤の添加・回収処理に要する費用は膨大なものとなり、適用できない場合が多い。従って、腐食抑制剤を添加する必要のない耐食材料に対するニーズが最近とみに高まっている。

炭酸ガスを多く含む石油・天然ガス用の耐食材料としては、耐食性の良好なステンレス鋼の適用がまず検討され、例えばL.J.クライン、コロージョン'84、ペーパーナンバー211にあるように、高強度で比較的成本の安い鋼としてAISI 410あるいは420といった、12～13%のCrを含有するマルテンサイト系ステンレス鋼が広く使用され始めている。しかしながら、これらの鋼は湿潤炭酸ガス環境ではあっても高温、たとえば130℃以上の環境やCl⁻イオン濃度の高い環境では耐食性が充分ではなくなり、腐食速度が大きいという難点を有する。さらにこれらの鋼は、石油・天然ガス中に硫化水素が含まれている場合には著しく耐食性が劣化し、全面腐食や局部腐食、さらには応力腐食割れ(この場合には硫化物応力割れ、以下SSCと称する)を生ずるという難点を有している。このため上記のマルテンサイト系ステンレス鋼の使用は、例えばH₂S分圧が0.001気圧といった極微量のH₂Sを含むか、あるいは全くH₂Sを含まない場合に限られてきた。

これに対し、硫化水素による割れに対する抵抗を増したマルテンサイト系ステンレス鋼として、例えば特開昭60-174859号公報、特開昭62-54063号公報にみられる鋼が提案されている。しかし、これらの鋼も硫化水素による割れを完全に防止した訳ではなく、また高価な合金元素であるニッケルを多量に使用するためコストが高いという難点を有している。

(発明が解決しようとする課題)

本発明はこうした現状に鑑み、高温や高Cl⁻イオン濃度の炭酸ガス環境でも充分な耐食性を有し、硫化水素を含む場合においてもSSCに対して高い割れ抵抗を有する安価なマルテンサイト系ステンレス鋼およびその製造方法を提供することを目的としている。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記の目的を達成すべくマルテンサイト系ステンレス鋼の成分を種々検討してきた結果、ついに以下の知見を見出すに至った。

まず、Crを8～14%含有する鋼中にCuを添加

すると湿潤炭酸ガス環境中における腐食速度が著しく小さくなることを見出した。そしてこのCuの添加効果は、添加量を1.2%以上とすると顕著であることを見出した。また、Cuを1.2%以上添加した場合において、C量を0.02%未満に低減すると湿潤炭酸ガス環境中における耐食性がさらに改善され、200℃以上の高温にまで使用が可能になることが分かった。CuはNiに比べるとはるかに安価な元素であるので、1.2%以上を添加しても材料コストの上昇は少ないのである。一方、Cuを1.2%以上添加しCを0.02%未満に低減させた鋼にNを0.01%以上含有させると一段と高強度が得られることが分かった。このときかかる成分を有する鋼は硫化水素を含む環境においてもSSCに対して高い割れ抵抗を有するという新知見も得られた。

さらに本発明者らは検討をすすめ、Cuを1.2%以上添加し、Cを0.02%未満に低減し、Nを0.01%以上添加した鋼中のPを0.025%以下に低減しSを0.015%以下に低減すると硫化水素を

含む環境における割れ抵抗が一段と改善されることを明らかにした。一方、これらの鋼にNiおよびMoを添加すれば高温あるいは高Cl⁻イオン濃度の湿潤炭酸ガス環境での腐食速度を一段と減少できることも見いだした。

本発明は上記の知見に基づいてなされたものであり、

第1発明の要旨とするところは、重量%で、Cr 8~14%、Cu 1.2~5%、Si 1%以下、Mn 2%以下、Al 0.005~0.2%、N 0.01~0.15%を含有し、Cを0.02%未満に低減し、残部Feおよび不可避不純物からなることを特徴とする耐食性、耐応力腐食割れ性の優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼にあり、

第2発明の要旨とするところは、第1発明の鋼において不可避不純物のうち、重量%で、Pを0.025%以下、Sを0.015%以下に低減したことを特徴とする耐食性、耐応力腐食割れ性の優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼にあり、

第3発明の要旨とするところは、第1発明およ

び第2発明の各鋼において、重量%で、Ni 4%以下、Mo 2%以下、W 4%以下のうち1種または2種以上を含有することを特徴とする耐食性、耐応力腐食割れ性の優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼にあり、

第4発明の要旨とするところは、第1発明、第2発明および第3発明の各鋼において、重量%で、Ti 0.2%以下、Zr 0.2%以下、Nb 0.5%以下、V 0.5%以下、Ta 0.2%以下、Hf 0.2%以下、のうち1種または2種以上を含有することを特徴とする耐食性、耐応力腐食割れ性の優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼にあり、

第5発明の要旨とするところは、第1発明、第2発明、第3発明および第4発明の各鋼において、重量%で、Ca 0.008%以下、希土類元素0.02%以下、のうち1種または2種を含有することを特徴とする耐食性、耐応力腐食割れ性の優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼にあり、

第6発明の要旨とするところは、第1発明、第2発明、第3発明、第4発明および第5発明の各

鋼において、920~1100℃でオーステナイト化した後、空冷以上の冷却速度で冷却し、次いで580℃以上A_{c1}温度以下の温度で焼戻し処理を施した後、空冷以上の冷却速度で冷却することを特徴とする耐食性、耐応力腐食割れ性の優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法にある。

(作 用)

以下に本発明で成分および熱処理条件を限定した理由を述べる。

C: Cは多量に存在すると湿潤炭酸ガス環境における耐食性を低下させ、硫化水素の存在する環境におけるSSC抵抗を減少させる。従って、Cを低減するとこれらの特性の改善に効果があるが、C量を0.02%未満とすれば特にその効果が著しく、0.02%以上存在する場合には耐食性を著しく低下させることから、C量は0.02%未満に限定する。

Si: 脱酸のために必要な元素であるが、1%を超えて添加すると耐食性を著しく低下させること

ら、優れた耐食性と耐応力腐食割れ性を有していることが分かる。これに対して比較鋼である鋼No. 29～34は湿潤炭酸ガス環境において150℃でも既に腐食速度が0.1mm/yを大きく上回っており、かつ硫化水素含有環境におけるSSC試験において破断している。

第 1 表

No.	成 分 (%)													熱 処 理		腐食試験結果**		SSC 試験 結果
	C	Si	Mn	Cr	Cu	Al	N	P	S	NI	Mo	W	その他	オーステナ イ化温度 および冷却	焼き戻し温度 および冷却	試験 温度 150℃	試験 温度 200℃	
本 発 明 例	1	0.012	0.53	1.40	11.88	3.49	0.028	0.074	N.A.	N.A.	—	—	—	1000℃、空冷	660℃、空冷	○	○	○
	2	0.004	0.19	0.45	12.75	4.82	0.016	0.048	N.A.	N.A.	—	—	—	1000℃、空冷	700℃、空冷	○	○	○
	3	0.003	0.10	0.53	12.84	2.84	0.023	0.063	N.A.	N.A.	—	—	—	1010℃、空冷	680℃、空冷	○		○
	4	0.012	0.19	1.47	13.21	3.84	0.022	0.063	N.A.	N.A.	—	—	—	1000℃、空冷	700℃、空冷	○	○	○
	5	0.006	0.29	0.54	11.97	1.89	0.031	0.059	0.006	N.A.	—	—	—	1000℃、油冷	640℃、空冷	○	○	○
	6	0.002	0.51	0.76	12.89	2.69	0.009	0.034	0.017	0.005	—	—	—	1030℃、空冷	600℃、空冷	○	○	○
	7	0.008	0.30	0.49	12.76	1.98	0.024	0.073	0.015	0.004	2.55	—	—	1000℃、空冷	720℃、油冷	○	○	○
	8	0.004	0.43	0.26	13.11	3.02	0.020	0.053	N.A.	0.004	—	1.01	—	1000℃、空冷	700℃、空冷	○		○
	9	0.003	0.17	0.52	12.67	3.34	0.028	0.034	N.A.	N.A.	1.56	0.83	0.62	1010℃、水冷	680℃、空冷	○	○	○
	10	0.004	0.36	0.37	12.66	2.56	0.010	0.042	0.017	0.001	—	—	Ti0.047	1010℃、空冷	680℃、空冷	○		○
	11	0.010	0.20	0.48	13.02	2.07	0.017	0.063	N.A.	N.A.	—	—	Zr0.054	1020℃、空冷	650℃、空冷	○		○
	12	0.011	0.49	1.53	9.14	3.74	0.029	0.082	0.016	0.005	—	—	Nb0.083	980℃、空冷	750℃、空冷	○	○	○
	13	0.005	0.28	0.56	12.87	2.74	0.034	0.073	N.A.	N.A.	—	—	W0.063	1000℃、空冷	700℃、空冷	○	○	○
	14	0.005	0.35	0.68	11.56	2.66	0.027	0.060	0.020	0.004	—	—		1000℃、空冷	710℃、空冷	○		○
	15	0.004	0.05	0.46	12.49	3.57	0.028	0.069	N.A.	N.A.	—	—	Ti0.062, Nb0.055	1000℃、空冷	700℃、空冷			○
	16	0.004	0.32	0.42	13.03	2.78	0.029	0.053	0.014	0.005	—	—	Ti0.038, W0.044	1010℃、空冷	740℃、空冷	○	○	○
	17	0.004	0.24	0.34	12.67	2.90	0.030	0.048	0.016	0.004	—	—	C=0.005	1010℃、空冷	720℃、空冷			○
	18	0.005	0.25	0.53	11.45	3.36	0.029	0.065	N.A.	N.A.	—	—	RE0.007	1010℃、空冷	720℃、空冷	○		○

**腐食試験条件：10%NaCl水溶液、CO₂分圧40気圧、720°時間
N.A.：分析せず

第 1 表 (つづき)

	No.	成 分 (%)												熱 処 理		腐食試験結果*		SSC 試験 結果	
		C	Si	Mn	Cr	Cu	Al	N	P	S	NI	Mo	W	その他	オーステナ イット化温度 および冷却	焼き戻し温度 および冷却	試験 温度 150℃		試験 温度 200℃
本 発 明 の 例	19	0.006	0.29	0.39	12.59	3.01	0.018	0.054	0.015	0.005	—	—	—	Ca0.004	1000℃, 空冷	700℃, 空冷	○	○	
	20	0.013	0.30	0.44	13.16	2.63	0.021	0.073	0.013	0.002	1.37	—	—		1030℃, 空冷	680℃, 空冷	○	○	○
	21	0.006	0.20	1.62	12.04	3.04	0.026	0.074	0.014	0.001	1.54	1.13	—		1020℃, 空冷	660℃, 空冷	○	○	○
	22	0.005	0.25	0.73	11.83	3.24	0.012	0.048	0.012	0.003	—	—	—	Ti0.046, Zr0.012, Nb0.033	990℃, 油冷	660℃, 空冷	○	○	○
	23	0.006	0.46	0.39	12.93	1.88	0.029	0.064	0.011	0.003	3.48	—	—	Ti0.049, Mo0.038, V0.031	990℃, 油冷	650℃, 空冷	○	○	
	24	0.005	0.06	0.63	11.99	3.00	0.020	0.083	0.004	0.001	2.45	1.27	—	Nb0.079, Ta0.015	1000℃, 空冷	700℃, 空冷	○	○	○
	25	0.007	0.26	0.48	13.31	3.62	0.031	0.073	0.010	0.002	—	—	0.58	Ti0.036, Hf0.011, Ca0.003	1000℃, 空冷	720℃, 空冷	○	○	○
	26	0.003	0.33	0.35	12.58	2.74	0.022	0.049	0.012	0.004	2.66	1.11	1.75	Zr0.035, Nb0.052 REMO.008	1000℃, 空冷	700℃, 空冷	○	○	○
比 較 例	27	0.003	0.18	0.41	12.26	3.16	0.041	0.082	0.010	N.A.	—	1.27	0.31	Ti0.055, Ta0.037, Ca0.006	1010℃, 水冷	700℃, 空冷	○	○	○
	28	0.002	0.27	0.94	12.68	3.04	0.018	0.058	0.011	0.003	0.54	—	—	Nb0.030, Hf0.020	1020℃, 空冷	700℃, 空冷	○	○	○
	29	0.210	0.45	0.51	13.02	—	0.031	0.004	0.027	0.008	0.35	—	—		1020℃, 空冷	730℃, 空冷	×	×	×
	30	0.122	0.28	0.58	9.12	—	0.027	0.003	0.029	0.006	—	1.05	—		980℃, 空冷	700℃, 空冷	×	×	×
	31	0.037	0.40	0.53	12.95	—	0.034	0.055	0.018	0.008	0.44	—	—		1030℃, 空冷	700℃, 空冷	×	×	×
	32	0.078	0.23	0.38	11.84	0.75	0.028	0.022	0.023	0.006	0.18	0.33	—		1030℃, 油冷	700℃, 空冷	×	×	×
	33	0.196	0.37	0.43	12.94	0.49	0.055	0.008	0.020	0.007	0.19	—	—	Ca0.007	1030℃, 空冷	700℃, 空冷	×	×	×
	34	0.086	0.77	0.44	13.11	—	0.023	0.003	0.019	0.003	—	—	0.30		1030℃, 空冷	700℃, 空冷	×	×	×

**腐食試験条件: 10%NaCl水溶液, CO₂分圧40気圧, 720時間
N.A.: 分析せず

(発明の効果)

以上述べたように、本発明は湿潤炭酸ガス環境における優れた耐食性と湿潤硫化水素による割れに対して高い割れ抵抗を有する鋼およびその製造方法を提供することを可能としたものであり、産業の発展に貢献するところ極めて大である。

特許出願人 新日本製鐵株式会社

代 理 人 大 関 和 夫

